

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年7月21日 (21.07.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/066263 A1

(51)国際特許分類⁷:

C08L 23/02, C08J 3/24

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/018476

(22)国際出願日:

2004年12月10日 (10.12.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願 2003-433855

2003年12月26日 (26.12.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東
京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 鼎 健太郎
(KANAE, Kentarou) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
中西 英雄 (NAKANISHI, Hideo) [JP/JP]; 〒1048410 東
京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
Tokyo (JP). 小林 雅人 (KOBAYASHI, Masato) [JP/JP];
〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号
JSR株式会社内 Tokyo (JP). 神品 順二 (KOUJINA,
Junji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目
6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(74)代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒
1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第
8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54)発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which comprises a mixture of an ethylene/α-olefin copolymer (A1) or an oil-extended rubber (X) consisting of an ethylene/α-olefin copolymer (A2) and a mineral oil softener (E2) with a thermoplastic α-olefin resin (B) comprising a crystalline thermoplastic α-olefin resin (B1) and/or a noncrystalline thermoplastic α-olefin resin (B2) and, incorporated in the mixture, an unmodified organopolysiloxane (C), a vinylated organopolysiloxane (D), and a mineral oil softener (E1); and a molded article obtained by molding the composition. The thermoplastic elastomer composition imparts initial sliding properties due to the organopolysiloxane, which has a low viscosity. Since the thermoplastic elastomer composition contains the vinylated organopolysiloxane, which has been crosslinked, it has long-lasting antiwear properties (long-term sliding properties). It gives a molding having an excellent appearance.

(57)要約: (A1): エチレン・α-オレフィン系共重合体、又は(X): (A2)エチレン・α-オレフィン系共重合体及び(E2)鉱物油系軟化剤からなる油ゴム、(B): (B1)α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び/又は(B2)α-オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成されるα-オレフィン系熱可塑性樹脂の混合物に対し、(C): 未変性オルガノポリシロキサン、(D): ビニル基含有オルガノポリシロキサン、及び(E1): 鉱物油系軟化剤を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、およびその組成物を成形してなる成形品である。低粘度のオルガノポリシロキサンで初期摺動性を付与するとともに、熱可塑性エラストマー組成物中に架橋反応されたビニル基含有オルガノポリシロキサンを添加することにより、耐久摩耗性(長期の摺動性)を発現させ、成形外観に優れた熱可塑性エラストマー組成物とその成形品を提供する。

A1

WO 2005/066263 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、低粘度のシリコーンオイル、ビニル基含有シリコーンゴムを添加した、摺動性・摩耗性・成形外観に優れた動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物とその成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来から、柔軟性、ゴム弾性に優れる高分子材料としては、ゴム材料のほか、熱可塑性エラストマー組成物が広く用いられている。

[0003] このうち、熱可塑性エラストマー組成物については、オレフィン系熱可塑性エラストマーにオルガノポリシロキサンと脂肪族アミドを添加したオレフィン系熱可塑性エラストマーにアクリル変性オルガノポリシリキサンと、高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸アミドを併用したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）が、いずれも摺動性は不十分であり、また、脂肪酸アミドがブルーミング白化するため外観不良を起こす問題点がある。

[0004] 更に、オレフィン系熱可塑性エラストマーに、粘度 $10\sim10^6$ cSt未満のオルガノポリシロキサン、粘度 $10^6\sim10^8$ cStのオルガノポリシロキサンを併用添加したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照）が、オルガノポリシロキサンを多量配合するため摺動性は良好であるが、射出成形時の金型表面にオルガノポリシロキサンがブリードアウトし、成形外観が悪化する問題点がある。

特許文献1：特開2000-26668号公報

特許文献2：特開2000-143884号公報

特許文献3：特開2000-95900号公報

発明の開示

[0005] 本発明は、上述したような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目

的とするところは、低粘度のオルガノポリシロキサンで初期摺動性を付与するとともに、熱可塑性エラストマー組成物中に架橋反応されたビニル基含有オルガノポリシロキサンを添加することにより、耐久摩耗性(長期の摺動性)を発現させ、成形外観に優れた熱可塑性エラストマー組成物とその成形品を提供することにある。

- [0006] 本発明によれば、(A1) : エチレン・ α -オレフィン系共重合体40~99質量部、
(B) : (B1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び/又は(B2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂1~60質量部〔但し、(A1)及び(B)の合計100質量部〕の混合物100質量部に対し、
(C) : 未変性オルガノポリシロキサン0.1~10質量部、
(D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン0.1~10質量部、及び
(E1) : 鉱物油系軟化剤0~400質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、が提供される。

上記熱可塑性エラストマー組成物においては、少なくとも前記(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び前記(B) α -オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなることが好ましい。

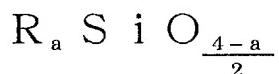
- [0007] また、本発明によれば、(X) : (A2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体20~80質量%及び(E2) 鉱物油系軟化剤20~80質量%〔但し、(A2)+(E2)=100質量%〕からなる油展ゴム50~99質量部、
(B) : (B1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び/又は(B2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成されるオレフィン系熱可塑性樹脂1~50質量部〔但し、(X)及び(B)の合計100質量部〕の混合物100質量部に対し、
(C) : 未変性オルガノポリシロキサン0.1~10質量部、
(D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン0.1~10質量部、及び
(E1) : 鉱物油系軟化剤0~300質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、が提供される。

この熱可塑性エラストマー組成物においては、少なくとも前記(X)油展ゴム及び前記(B)オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなることが好ましい。

[0008] 本発明においては、前記(A1)及び(A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中135°Cで測定したときの極限粘度[η]が3.5~6.8dl/gであることが好ましく、また、前記未変性オルガノポリシロキサンは、JIS K2283で規定される25°Cにおける粘度が100,000cSt未満であることが好ましい。

さらに、前記(D)ビニル基含有オルガノポリシロキサンが、平均組成式

[化1]



(式中、Rは置換または非置換の一価の有機基であり、Rのうち0.02~10モル%はビニル基、aは1.900~2.004の数である。)で表され、かつ重合度が500~10,000のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0009] さらに、本発明では、上記した熱可塑性エラストマー組成物を射出成形してなる成形品、ウェザーストリップが提供される。

[0010] 本発明によれば、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、積層成形、カレンダー成形等により、容易に加工することができる加工性と成形外観に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。また、軟化剤のブリードの発生が無く、柔軟性、ゴム弾性(圧縮永久歪み)、耐久摺動性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。更に、加硫ゴムとの射出熱融着性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、第一の実施形態では、(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体、(B) α -オレフィン系熱可塑性樹脂、(C)未変性オルガノポリシロキサン、(D)ビニル基含有オルガノポリシロキサン、及び(E1)鉱物油系軟化剤を含有するものであり、また、第二の実施形態では、(X)油展ゴム、(B)オレフィン系熱可塑性樹脂、(C)未変性オルガノポリシロキサン、(D)ビニル基含有オルガノポリシロキサン、及び(E1)鉱物油系軟化剤を含有するものである。

[0012] そして、第一の実施形態では、好ましくは、(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び(B) α -オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる熱可塑性エラストマー組成物であり、また、第二の実施形態では、好ましくは、(X)油展ゴム及び(B)オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる熱可塑性エラストマー組成物である。

[0013] 以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

(A;A1, A2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体:

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(A)(以下、単に「EAO系共重合体(A)」ともいう。)は、エチレンと、エチレンを除く炭素数が3~10の α -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO系共重合体に含まれるエチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とした場合に、エチレン含有量は50~90モル%であることが好ましい。エチレン含有量が90モル%を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、50モル%未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。

[0014] ここで、炭素数が3~10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンなどを挙げることができる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組合合わせて用いることができる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いると、この α -オレフィンとそれ以外の单量体との共重合性が良好となる。

α -オレフィン由来の構成単位がEAO系共重合体(A)中に占める構成割合は、5~50モル%であることが好ましく、より好ましくは10~45モル%、特に好ましくは15~40モル%である。 α -オレフィン由来の構成単位の構成割合が5モル%未満である場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、 α -オレフィン由来の構成単位の構成割合が50モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0015] さらには、非共役ジエンが必要に応じてEAO系共重合体(A)中に、0~10モル%含有されてもよい。この共役ジエンの構成割合が10モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエンなどの直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセンなどの分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの脂環式ジエンなどを挙げることができる。

- [0016] これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。
- [0017] これらのEAO系共重合体(A)のデカリン溶媒中135°Cで測定した場合の極限粘度 $[\eta]$ が3. 5dl/g以上(好ましくは4. 0dl/g以上、より好ましくは4. 3dl/g以上)である。この極限粘度が3. 5dl/g未満であると熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が低下する傾向にあり、一方、6. 8dl/gを超えると成形加工性が低下する傾向にあり好ましくない。
- [0018] 本発明においては、EAO系共重合体(A)として、上記二元共重合体及び上記三元共重合体等のほか、これらの重合体の有する水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子に置換されているハロゲン化共重合体や、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリルアミド等]、マレイン酸、マレイン酸の誘導体(無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等)、共役ジエン(ブタジエン、イソプレン、クロロprene等)等の不飽和モノマーを上記二元共重合体、上記三元共重合体及びハロゲン化共重合体等に対してグラフト重合したグラフト共重合体等を用いることもできる。これらの共重合体は1種単独あるいは2種以上を併用することができる。
- [0019] なお、本発明に係る第一の形態において用いられるEAO系共重合体(A1)は、第

二の形態では、EAO系共重合体(A2)に鉱物油系軟化剤(E2)が添加されてなる油展ゴム(X)に置き換わって用いられる。

このように、EAO系共重合体(A1)の代わりに油展ゴム(X)を用いた場合には、鉱物油系軟化剤が熱可塑性エラストマー組成物からブリードアウトしづらい傾向にある。

また、油展ゴム(X)において、EAO系共重合体(A2)と鉱物油系軟化剤(E2)の配合割合は、それぞれが20～80質量%であり、好ましくは25～75質量%、より好ましくは30～70質量%である。

[0020] 上記EAO系共重合体(A)は、例えば、チーグラー・ナッタ触媒と、可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とを含む溶媒からなる触媒の存在下で、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンを、必要に応じて分子量調節剤として水素を供給しつつ重合する方法等の、中・低压法による重合方法により得ることができる。また、その重合は気相法(流動床又は攪拌床)、液相法(スラリー法又は溶液法)によって行うことができる。

[0021] 上記可溶性バナジウム化合物としては、例えば、 VOCl_3 及び VCl_4 の少なくとも一方とアルコールとの反応生成物を用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-デカノール及びn-ドデカノール等を用いることができるが、これらのうち、炭素数3～8のアルコールが好ましく用いられる。

[0022] また、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミニノキサン等が挙げられる。これらのうち、特にエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が好ましく用いら

れる。

- [0023] 更に、上記溶媒としては、炭化水素が好ましく用いられ、これらのうち、特にn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。これらは1種単独あるいは2種以上を併用することができる。
- [0024] なお、EAO系共重合体(A1)および油展ゴム(X)の形態としては、ペール、クラム、ペレット、粉体(ペール粉碎品を含む)のいずれの形態であってもよく、形態の異なるEAO系共重合体、油展ゴムをブレンドして使用してもよい。
- [0025] (B;B1, B2) α -オレフィン系樹脂:
- 本発明に用いられる α -オレフィン系樹脂(B)としては、結晶性 α -オレフィン系樹脂(B1)、非晶性 α -オレフィン系樹脂(B2)が挙げられる。
- [0026] 上記結晶性 α -オレフィン系樹脂(B1)(以下、単に「結晶性重合体(B1)」ともいう。)は、特に限定されないが、 α -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記結晶性重合体(B1)全体を100モル%とした場合に、 α -オレフィンを80モル%以上(より好ましくは90モル%以上)含有することが好ましい。上記結晶性重合体(B1)は、 α -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の α -オレフィンの共重合体であっても、 α -オレフィンではない单量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および/または共重合体の混合物であってもよい。
- [0027] 上記結晶性重合体(B1)を構成する α -オレフィンとしては、炭素数2以上の α -オレフィンを用いることが好ましく、炭素数2~12の α -オレフィンを用いることがより好ましい。
- [0028] ここで、 α -オレフィンとしては、エチレン、プロパン(以下「プロピレン」という。)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセンなどの炭素数2~12の α -オレフィンが挙げられ、1種単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、有機過酸化物崩壊型のプロピレンおよび/または1-ブテンが好ましく用いられる。
- [0029] 上記結晶性重合体(B1)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合

体はランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ただし、下記の結晶化度を得るためにランダム共重合体では、 α -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ランダム共重合全体を100モル%とした場合に15モル%以下(より好ましくは10モル%以下)とすることが好ましい。また、ブロック共重合体では、 α -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ブロック共重合全体を100モル%とした場合に40モル%以下(より好ましくは、20モル%以下)とすることが好ましい。

- [0030] なお、このようなランダム共重合体は、例えばチーグラー・ナッタ触媒と、可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とを含む溶媒からなる触媒の存在下で、 α -オレフィンを、必要に応じて分子量調節剤として水素を供給しつつ重合する方法などの、中・低圧法による重合方法により得ることができる。また、その重合は気相法(流動床または攪拌床)、液相法(スラリー法または溶液法)でも行うことができる。
- [0031] 上記可溶性バナジウム化合物としては、例えば、 VOCl_3 および VCl_4 の少なくとも一方とアルコールとの反応生成物を用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-デカノールおよびn-ドデカノールなどを用いることができるが、これらのうち、炭素数3~8のアルコールが好ましく用いられる。
- [0032] また、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミニオキサンなどが挙げられる。これらのうち、特にエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が好ましく用いられる。
- [0033] さらに、上記溶媒としては、炭化水素が好ましく用いられ、これらのうち、特にn-ペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンが好まし

く用いられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

また、上記のようなブロック共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

- [0034] また、上記結晶性重合体(B1)は、結晶性を有する。この結晶性は、X線回折測定による結晶化度で50%以上(より好ましくは53%以上、さらに好ましくは55%以上)であることが好ましい。また、この結晶化度は密度と密接に関係している。例えば、ポリプロピレンの場合、 α 型結晶(单斜晶形)の密度は0. 936g/cm³、スメチカ型微結晶(擬六方晶形)の密度は0. 886g/cm³、非晶質(アタクチック)成分の密度は0. 850g/cm³である。さらに、ポリ-1-ブテンの場合、アイソタクチック結晶成分の密度は0. 91g/cm³、非晶質(アタクチック)成分の密度は0. 87g/cm³である。
- [0035] 従って、結晶化度が50%以上の結晶性重合体(b1)を得ようすると、密度は0. 89g/cm³以上(より好ましくは0. 90~0. 94g/cm³)とすることが好ましい。この結晶化度が50%未満、密度が0. 89g/cm³未満であると、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向にある。

- [0036] さらに、上記結晶性重合体(B1)の示差走査熱量測定法による最大ピーク温度、すなわち融点(以下、単に「T_m」という)は100°C以上(より好ましくは120°C以上)であることが好ましい。T_mが100°C未満では十分な耐熱性および強度が発揮されない傾向にある。また、上記T_mは構成される単量体により異なるが120°C以上であることが好ましい。

- [0037] また、メルトフローレート(温度230°C、荷重2. 16kgにおける)(以下、単に「MFR」という)は、0. 1~1, 000g/10分(好ましくは0. 5~500g/10分、さらに好ましくは1~100g/10分)である。MFRが0. 1g/10分未満ではエラストマー組成物の混練加工性、押出加工性などが不十分となる傾向にある。一方、1, 000g/10分を超えると強度が低下する傾向にある。

- [0038] 従って、上記結晶性重合体(B1)としては、結晶化度が50%以上、密度が0. 89g/cm³以上であり、エチレン単位の含有量が20モル%以下であり、T_mが100°C以上であり、MFRが0. 1~100g/10分であり、融点が140~170°Cであるポリプロピレンおよび/またはプロピレンとエチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

[0039] また、上記 α -オレフィン系樹脂(B)のうち、上記非晶質ポリオレフィン系樹脂(B2)(以下、単に「非晶質重合体(B2)」ともいう。)は、特に限定されないが、 α -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記非晶質重合体(B2)全体を100モル%とした場合に、 α -オレフィンを50モル%以上(より好ましくは60モル%以上)含有することが好ましい。上記非晶質重合体(B2)は、 α -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の α -オレフィンの共重合体であっても、 α -オレフィンではない单量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および／または共重合体の混合物であってもよい。

上記非晶質重合体(B2)を構成する α -オレフィンとしては、炭素数3以上の α -オレフィンを用いることが好ましく、上記結晶性重合体(B1)における例示と同様な炭素数3～12の α -オレフィンを用いることがより好ましい。

[0040] 上記非晶質重合体(B2)としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチックポリ-1-ブテンなどの単独重合体や、プロピレン(50モル%以上含有)と他の α -オレフィン(エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体、1-ブテン(50モル%以上含有)と他の α -オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0041] 上記非晶質重合体(B2)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ただし、ブロック共重合体の場合、主成分となる(上記共重合体ではプロピレン、1-ブテン) α -オレフィン単位は、アタクチック構造で結合している必要がある。また、上記非晶質共重合体(B2)が炭素数3以上の α -オレフィンとエチレンとの共重合体である場合、共重合体全体100モル%に対して α -オレフィン含量は、好ましくは50モル%以上(より好ましくは60～100モル%)である。

[0042] 上記非晶質重合体(B2)としては、アタクチックポリプロピレン(プロピレン含量50モル%以上)、プロピレン(50モル%以上含有)とエチレンとの共重合体、プロピレンと1-ブテンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

なお、このアタクチックポリプロピレンは、前記結晶性重合体(B1)として用いること

ができるポリプロピレンの副生成物として得ることができる。

また、アタクチックポリプロピレンおよびアタクチックポリ-1-ブテンは、ジルコノセン化合物—メチルアルミニオキサン触媒を用いる重合によっても得ることができる。

さらに、上記ランダム共重合体は、上記結晶性重合体(B1)と同様の方法により得ることができる。また、上記ブロック共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

[0043] また、上記非晶質重合体(B2)は、X線回折測定による結晶化度が、好ましくは50%未満(より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下)である。この結晶化度は、上記と同様に密度と密接に関係しており、 $0.85\text{--}0.89\text{ g/cm}^3$ (より好ましくは $0.85\text{--}0.88\text{ g/cm}^3$)であることが好ましい。

さらに、この非晶質重合体(B2)の数平均分子量Mnは、1,000～20,000(より好ましくは1,500～15,000)であることが好ましい。

[0044] エチレン・ α -オレフィン系共重合体(A;A1、A2)と α -オレフィン系樹脂(B)との配合割合、または、油展ゴム(X)と α -オレフィン系樹脂(B)との配合割合については、エチレン・ α -オレフィン系共重合体(A;A1、A2)または油展ゴム(X)は、熱可塑性エラストマーの混合物[(A1)と(B)の合計量、もしくは(X)及び(B)の合計量]100質量部に対して、通常40～99質量部、好ましくは45～95質量部であり、 α -オレフィン系樹脂(B)は、通常1～60質量部、好ましくは5～55質量部である。

この配合割合を外れた場合、すなわち、 α -オレフィン系樹脂(B)が1質量部未満では、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造(モルフォロジー)が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造[オレフィン系樹脂が海(マトリックス)、架橋ゴムが島(ドメイン)]にならず、成形加工性、機械物性及び流動性が悪化する恐れがあり、一方、 α -オレフィン系樹脂(B)が60質量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。

[0045] (C)未変性オルガノポリシロキサン:

本発明に用いられる未変性オルガノポリシロキサン(C)は特に制限されるものではないが、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、フルオロポリシロキサ

ン、テトラメチルテトラフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン等が挙げられ、これらのうち、ジメチルポリシロキサンが好ましく用いられる。

[0046] 上記未変性オルガノポリシロキサン(C)は、JIS K2283で規定される25°Cにおける粘度が100, 000cSt未満が好ましく、より好ましくは70, 000cSt未満、特に好ましくは50, 000cSt未満である。

また、上記未変性オルガノポリシロキサン(C)の配合量は、熱可塑性エラストマーの混合物[(A1)と(B)の合計量、もしくは(X)及び(B)の合計量]100質量部に対して0.1～10質量部、好ましくは1～8質量部、より好ましくは1～5質量部である。未変性オルガノポリシロキサン(C)の配合量が0.1質量部未満では初期摺動性が劣る傾向にあり、10質量部を超えると成形外観に劣ったり、ブリードアウトする傾向がある。

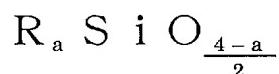
尚、JIS K2283で規定される25°Cにおける粘度が100, 000cStを超えると、初期の摺動性が低下する傾向にあり好ましくない。

[0047] 上記未変性オルガノポリシロキサン(C)は、EAO系共重合体(A)、 α -オレフィン系樹脂(B)、及び／又は鉱物油系軟化剤(E)と一緒に架橋剤存在下で動的に溶融混練りしてもよく、架橋剤存在下で動的に溶融混練りした後に別途溶融混練りして添加してもよく、添加方法は限定されない。

[0048] (D)ビニル基含有オルガノポリシロキサン：

本発明において用いられるビニル基含有オルガノポリシロキサン(D)は、平均組成式

[化2]



(式中、Rは置換または非置換の一価の有機基であり、Rのうち0.02～10モル%はビニル基、aは1.900～2.004の数である)で表され、かつ重合度が500～10,000のポリオルガノシロキサンであることが好ましい。

[0049] 本発明に使用されるポリオルガノシロキサン(D)は、前記平均組成式を有する、として直鎖状のものが好ましいが、その一部が分岐鎖状、三次元構造を形成してい

てもよく、また単独重合体、共重合体もしくはそれらの混合物であってもよい。このポリオルガノシロキサン(D)の有する置換または非置換の1価の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらのハロゲン置換炭化水素基を挙げることができるが、分子中のケイ素原子に直結する有機基の0.02～10モル%、好ましくは0.05～5モル%はビニル基であることが必要である。かかるビニル基の量が少なすぎると、後記する架橋剤との反応が充分でなく、熱可塑性エラストマー組成物の耐久摩耗性が悪化する傾向にある。一方多すぎると架橋反応が急激に進むため、不均一な混練り状態となって前記組成物の物性に悪影響を及ぼし、好ましくない。

[0050] また、前記平均組成式中、 a の値は1.900～2.004、好ましくは1.950～2.002であり、1.900未満では機械的強度、耐熱性などに優れず、一方2.004を超えると必要な重合度のポリオルガノシロキサンが得られない。さらに、ポリオルガノシロキサン(D)の重合度は、500～10,000、好ましくは1,000～8,000であり、500未満では機械的強度などに優れず、一方10,000を超えるものは合成しにくい。なお、ポリオルガノシロキサン(D)の分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていてもよい。

[0051] また、この未変性オルガノポリシロキサン(D)の配合量は、熱可塑性エラストマーの混合物[(A1)と(B)の合計量、もしくは(X)及び(B)の合計量]100質量部に対して0.1～10質量部、好ましくは1～8質量部、より好ましくは1～5質量部である。未変性オルガノポリシロキサン(D)の配合量が0.1質量部未満では初期摺動性が劣る傾向にあり、10質量部を超えると成形外観に劣る傾向がある。

未変性オルガノポリシロキサン(D)は、熱可塑性エラストマー混合物と一緒に架橋剤存在下で動的に溶融混練りしてもよいし、架橋剤存在下で動的に溶融混練りした後で、別途溶融混練りして添加してもよく、添加方法は限定されない。

[0052] (E;E1, E2) 鉱物油系軟化剤:

本発明において用いられる鉱物油系軟化剤(E)は、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系などの

低分子量等の炭化水素などが挙げられるが、中でも、鉱物油系炭化水素が好ましく、又、重量平均分子量で300～2,000、特には500～1,500の分子量を有するものが好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の三者の混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン環の炭素数が全炭素数中の30～45%のものがナフテン系オイル、芳香族環の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルと、それぞれ分類されているが、本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40°Cの動粘度が20～800cSt、特には50～600cStであるもの、流動点が−40～0°C、特には−30～0°Cであるものが好ましい。

[0053] このような鉱物油系軟化剤の市販品としては、出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW90、PW100、PW380が挙げられる。

この鉱物油系軟化剤(E;E1, E2)の配合量は、本発明に於ける第一の形態と第二の形態により相違する。すなわち、第二の形態では、上述したように、油展ゴム(X)中に既に鉱物油系軟化剤(E2)が含有されていることから、さらに添加する鉱物油系軟化剤(E1)の配合量は第一の形態に比して少なくなる。

鉱物油系軟化剤(E1)の配合量は、熱可塑性エラストマーの混合物[(A1)と(B)の合計量]100質量部に対しては、0～400質量部、好ましくは0～350質量部、より好ましくは0～300質量部であり、熱可塑性エラストマーの混合物[(X)と(B)の合計量]100質量部に対しては、0～300質量部、好ましくは0～250質量部、より好ましくは0～200質量部である。

[0054] 鉱物油系軟化剤(E)は、重合時にEAO系共重合体(A)に添加してもよく、EAO系共重合体(A)および α -オレフィン樹脂(B)と一緒に架橋剤存在下で動的に溶融混練りしてもよく、架橋剤存在下で動的に溶融混練りした後に別途溶融混練りして添加してもよく、添加方法は限定されない。

[0055] 架橋剤：

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)～(E)のうち、少なくとも上記(A)EAO系共重合体及び(B) α -オレフィン樹脂を含有する混合物を、架橋剤

存在下で動的に熱処理すればよく、この架橋に用いる架橋剤は、 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(B)の融点以上の温度において、架橋剤存在下において動的熱処理により、少なくともEAO系共重合体(A)、 α -オレフィン系樹脂(B)のうちの少なくともいずれかを架橋、又はいずれか同士を架橋できる化合物であれば特に限定されない。

- [0056] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、少なくともEAO系共重合体(A)と α -オレフィン系樹脂(B)を架橋剤存在下で動的に溶融混練りすることによって得られる。

ここで、架橋に用いられる上記架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、フェノール樹脂架橋剤、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビスマライミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール架橋剤、ポリアミン、トリアジン化合物および金属石鹼などを挙げることができ、特に有機過酸化物およびフェノール樹脂架橋剤が好ましく用いられる。

- [0057] 上記有機過酸化物の例としては、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、p-メンタンパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシ)パーベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどの分解温度が比較的高いものが好ましく用いられる。

なお、これらの有機過酸化物は、1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

- [0058] さらに、上記架橋剤として有機過酸化物を用いる場合は、架橋助剤と併用すること

により架橋反応を穏やかに行うことができ、特に均一な架橋を形成することができる。

この架橋助剤としては、硫黄または硫黄化合物(粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなど)、オキシム化合物(*p*-キノンオキシム、*p, p'*-ジベンゾイルキノンオキシムなど)、多官能性モノマー類(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トルイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛など)などが挙げられる。これらのうち、特に、*p, p'*-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

これらの架橋助剤は、1種単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

なお、架橋助剤のうち、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミドは、架橋剤として的作用を有するため、架橋剤として使用することもできる。

[0059] 上記架橋剤として有機過酸化物を使用する場合、その使用量は、上記(A)および(B)成分の合計量100質量部に対して0.05~10質量部、好ましくは0.1~5質量部とすることができる。有機過酸化物の使用量が0.05質量部未満であると、架橋度が不足し、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性および機械的強度が低下する恐れがある。一方、10質量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

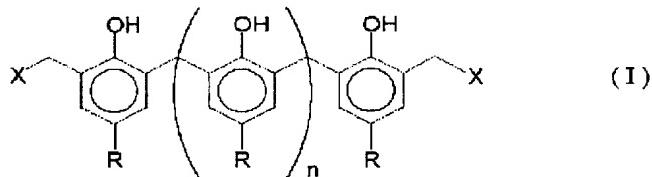
また、上記架橋剤として有機過酸化物を使用する場合の架橋助剤の使用量は、上記(A)~(B)成分の合計量100質量部に対して好ましくは10質量部以下、より好ましくは0.2~5質量部とすることができる。架橋助剤の使用量が10質量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

[0060] また、上記フェノール系架橋剤としては、例えば、下記一般式(I)で示される

—置換フェノール系化合物、o—置換フェノール—アルデヒド縮合物、m—置換フェノール—

アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノールーアルデヒド縮合物などが挙げられ、特にp-置換フェノール系化合物が好ましく用いられる。

[0061] [化3]



[0062] なお、nは0～10の整数であり、Xはヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン原子の少なくともいずれかであり、Rは炭素数1～15の飽和炭化水素基である。

[0063] なお、p-置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下においてp-置換フェノールとアルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)との縮合反応により得られる。上記架橋剤として、フェノール系架橋剤を用いる場合は、上記(A)～(C)成分及び／又は上記(A)～(D)成分の合計量100質量部に対して好ましくは0.2～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部とすることができる。フェノール系架橋剤の使用量が0.2質量部未満であると、架橋度が不足し、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性および機械的強度が低下する恐れがある。一方、10質量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性を悪化させる傾向にある。

[0064] これらのフェノール系架橋剤は、単独でも使用できるが、架橋速度を調節するため、架橋促進剤を併用することができる。この架橋促進剤としては、金属ハロゲン化物(塩化第一すず、塩化第二鉄など)、有機ハロゲン化物(塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプロレンゴムなど)などが挙げられる。また、架橋促進剤のほかに、さらに酸化亜鉛などの金属酸化物やステアリン酸などの分散剤を併用することがより望ましい。

[0065] 架橋助剤:

上記の架橋助剤としては、例えば粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどの硫黄あるいは硫黄

化合物;p-キノンオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシムなどのオキシム化合物;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 600)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルイソシアヌレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トルイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、イソシアヌル酸などの多官能性モノマー類、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、ジメタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸マグネシウムなどの金属化合物類を挙げることができる。これらの架橋助剤のうち、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンが好ましい。

上記架橋助剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0066] 各種添加剤(1):

この熱可塑性エラストマー組成物には、最終的に得られる本発明の成形品の機械的強度、柔軟性および成形性を阻害しない程度の量の下記に示す熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物や各種添加剤を含有させることができる。

[0067] かかる高分子化合物としては、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン-塩化ビニル重合体、エチレン-ビニルアルコール重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、アタクチックポリ-1-ブテン単独重合体、 α -オレフィン共重合体樹脂(

プロピレン(50モル%以上含有)と他の α -オレフィン(エチレン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペントン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体、1-ブテン(50モル%以上含有)と他の α -オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ペントン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペントン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体)、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペントン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン-イソブレンブレン共重合体、イソブレンゴムおよびその水添物、イソブレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソブレンゴムおよびその水添物、スチレン・イソブレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソブレン共役ジエン系ブロック共重合体の水添物、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられ、特にポリプロピレン、プロピレン・ブテン-1共重合体樹脂などの結晶性／非晶性 α -オレフィン重合体が好ましい。

[0068] これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることが

できる。

高分子化合物の使用割合は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1ー200質量部である。

[0069] 各種添加剤(2):

さらに、各種添加剤としては、例えば、酸化防止剤、帶電防止剤、ブロッキング剤、シール性改良剤、滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、顔料、フェライトなどの金属粉末、ガラス纖維、金属纖維などの無機纖維、炭素纖維、アラミド纖維などの有機纖維、複合纖維、チタン酸カリウムウイスカーなどの無機ウイスカー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、アルミナ、アルミナシリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを含有させることができる。

[0070] 热可塑性エラストマー組成物の調製方法:

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記したように、少なくとも(A1)又は(X)成分及び(B)成分、通常は(A1)ー(E1)成分又は(X)ー(E1)成分を加えて、連続式または密閉式の溶融混練機に供給し、架橋剤の存在下で動的に熱処理することで得られる。

[0071] ここで、上記「動的に熱処理する」とは、剪断力を加えること及び加熱することの両方を行うことをいう。この動的熱処理は、例えば、溶融混練装置を用いて行うことができ、溶融混練装置で行う処理は、バッチ式でも連続式であってもよい。

このうち、溶融混練を行うことのできる装置としては、例えば、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、連続式混練機、加圧ニーダーなどの装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率などの観点から連続式の装置(一軸押出機、二軸押出機、連続式混練機)を用いることが

好ましい。

[0072] 上記した連続式の装置としては、上記熱可塑性エラストマー組成物の存在下で溶融混練することができるならば特に限定されないが、これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられ、さらにはL／D(スクリュー有効長さLと外径Dとの比)が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機としては、例えば、2本のスクリューが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の二軸押出機を使用することができるが、2本のスクリューの回転方向が同一方向でスクリューが噛み合うものがより好ましい。

[0073] このような二軸押出機としては、池貝社製PCM、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK(いずれも商標)などが挙げられる。

また、上記連続式混練機としては、L／D(スクリュー有効長さLと外径Dとの比)は、好ましくは5以上、より好ましくはL／D10のものが好ましく用いられる。また、連続式混練機としては、例えば、2本のスクリューが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の連続式混練機を使用することができるが、2本のスクリューの回転方向が異方向でスクリューが噛み合うものがより好ましい。このような連続式混練機としては、神戸製鋼所社製ミクストロンKTX・LCM・NCM、日本製鋼所社製CIM・CMP(いずれも商標)などが挙げられる。

さらに、上記の連続式の装置を2台以上組み合わせ連結して使用してもよい。

[0074] 動的熱処理における処理温度は、120～350°C、好ましくは150～290°Cであり、処理時間は20秒間～320分間、好ましくは30秒間～25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10～20, 000/sec、好ましくは100～10, 000/secである。

[0075] 热可塑性エラストマー組成物成形品：

热可塑性エラストマー組成物成形品の成形方法としては、特に限定されず、例えば押出成形法、カレンダー成形法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができる。

また、ゴム、プラスチック、本発明以外の热可塑性エラストマー組成物、ガラス、金属

、布および木材などと積層、接合した成形品であってもよい。

- [0076] ここで、ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、ステレン・ブタジエンゴム、Ni触媒重合ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。
- [0077] プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルヘンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルヘンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。
- [0078] 熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、ステレン・ブタジエンゴムの水添物、ステレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ステレン・イソプレンゴムの

水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物などが挙げられる。

金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品などで使用されているニッケル—亜鉛合金、鉄—亜鉛合金、鉛—錫合金などの合金類などが挙げられる。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり質量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

[0080] 熱可塑性エラストマーの評価：

得られた熱可塑性エラストマー組成物の流動性をメルトフローレートとして、JIS K 7210に準拠して230°C、49N荷重にて測定した。尚、230°C、49N荷重では流動性が高すぎて正確な数値が得られない熱可塑性エラストマー組成物については、190°C、21N荷重にて測定した。

得られた熱可塑性エラストマーの射出成形シートを用いて、成形外観、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、圧縮永久歪み、動摩擦係数、ブリード試験を下記方法により各々評価した。評価結果は、表1に示す。

[0081] 成形外観：

成形品の表面を目視観察し、表1に併記した。

尚、表1における○、×は、各々以下の評価基準による。

○；均一な表面でフローマーク等なし

×；フローマーク等の模様や、不均一な表面

硬度：

柔軟性の指標として、JIS K6253に準拠して測定した。

引張破断強度および引張破断伸び：

JIS K6251に準拠して測定した。

圧縮永久歪み:

ゴム弾性の指標として、JIS K6262に準拠して70°C、22時間の条件で測定した。

[0082] 動摩擦係数:

初期摺動性及び耐久摺動性の指標として動摩擦係数を測定した。往復摺動試験機(東測精密社製)を用いて、荷重233g／3cm²(面圧78g／cm²)、ガラスリング試験片摺動速度=100mm／min(1ストローク=50mm)で、外径25.7mm、内径20mm、高さ16.5mm、重さ9.6gの円筒型ガラスリング試験片に対する、熱可塑性エラストマー組成物より作製した試験片(長さ110mm、幅61mm、厚さ2mm)の動摩擦係数を測定した。熱可塑性エラストマー組成物の試験片を射出成形後、1日経過したもの用い、室温にて測定した。また、耐久性摺動性として、ガラスリングを往復摺動させたときの1000回目の動摩擦係数を測定した。

[0083] ブリード試験:

上記シートより、縦40mm、横30mmの四角形状の試験片を打ち抜き、試験片を5°Cの恒温槽中で168時間静置した後、成形表面外観を目視及び触感で、液体及び／または固体のブリードがないかを観察し、表1に併記した。

尚、表1における○、×は、各々以下の評価基準による。

○;ブリードなし

×;ブリードあり

[0084] 加硫EPDMと熱可塑性エラストマー組成物の射出融着性:

熱可塑性エラストマー組成物を射出融着した試験片を用いて、熱可塑性エラストマー組成物と被着体との継ぎ目部を起点として、角度180°に折り曲げたときの剥離状態を目視にて観察し、表1に併記した。

尚、表1における○、×は、各々以下の評価基準による。

○;剥離せず

×;剥離して破断に到る

[0085] 尚、上記評価については、以下の方法で試験片を作製した。即ち、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形機(型式「N-100」、日本製鋼所社製)により120×120×2mmの大きさに射出成形した試験片を作製した。

[0086] また、上記射出融着性については、以下のようにオレフィン系加硫ゴムからなる被着体を作製し、試験に供した。

エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体(エチレン含量72モル%、プロピレン含量28モル%、ムーニー粘度92、よう素価15、商品名「EP 103A」、JSR社製)100質量部に対して、カーボンブラック(商品名「シースト116」、東海カーボン社製)145質量部、パラフィン系プロセスオイル(商品名「PW380」、出光興産社製)85質量部、活性亜鉛華(堺化学工業社製)5質量部、ステアリン酸(旭電化工業社製)1質量部、加工助剤(商品名「ヒタノール1501」、日立化成工業社製)1質量部、離型剤(商品名「ストラクトールWB212」、シル・アンド・ザイラハー社製)2質量部、可塑剤(ポリエチレングリコール)1質量部を配合した混合物を得た。

[0087] この混合物をバンバリー-ミキサーを用いて、50°C、70rpm、混練時間2.5分の条件で混練した。次いで、脱水剤(商品名「ベスタPP」、井上石灰工業社製)10質量部、加硫促進剤(商品名「M」1質量部、商品名「PX」1質量部、商品名「TT」0.5質量部、商品名「D」1質量部、すべて大内新興化学工業社製)、硫黄2.2質量部を添加して、オープンロールを用いて50°Cで混練した。その後、170°Cで10分間加硫して、120mm四方、厚さ2mmの加硫ゴムシートを得た。このシートを、ダンベルカッターで長さ60mm、幅50mmに打ち抜いて被着体を得た。

[0088] 実施例1～7、比較例1～4(熱可塑性エラストマー組成物の作製)

以下に示すEAO系共重合体(A)又は油展ゴム(X)、オレフィン系熱可塑性樹脂(B)、未変性オルガノポリシロキサン(C)、ビニル基含有オルガノポリシロキサン(D)、鉱物油系軟化剤(E)、及びその他の添加剤を表1の配合割合で予め150°Cに加熱した加圧型ニーダー(容量10リットル、モリヤマ社製)に投入し、オレフィン樹脂が溶融して各配合成分が均一に分散するまで40rpm(すり速度200/sec)、15分間混練した。

得られた溶融状態の組成物を、フィーダールーラー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

[0089] 得られたペレット状物に下記に示す架橋剤を表1に示す割合で添加し、ヘンシェルミキサーにて30秒間混合したのち、二軸押出機(同方向完全噛み合い型スクリュー、

スクリューフライト部の長さLとスクリュー直径Dとの比 $L/D = 33.5$ 、池貝社製、形式「PCM45」)を用い、200°C、滞留時間1分30秒、300rpm(すり速度400/se c)の処理時間で動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の熱可塑性エラストマー一組成物を得た。

[0090] (1) EAO系共重合体(A)又は油展ゴム(X)

- ・EAO系共重合体(1):エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度;2.7(dl/g)
- ・油展共重合体(2):エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度5.5、パラフィン系軟化剤含有量50質量%
- ・油展共重合体(3):エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度4.6、パラフィン系軟化剤含有量50質量%

[0091] (2) α -オレフィン系樹脂(B)

ポリオレフィン樹脂(B1);

- ・ポリプロピレン(プロピレン/エチレンランダム共重合体)、密度0.90g/cm³、MFR(温度230°C、荷重2.16kg)23g/10分、日本ポリケム社製、品名「商品名ノバテックFL25R」

ポリオレフィン樹脂(B2);

- ・プロピレン/1-ブテン非晶質共重合体、プロピレン含量71モル%、溶融粘度8000cPs、密度0.87g/cm³、Mn6500、宇部レキセン社製、品名「UBETAC APA O UT 2880」

[0092] (3) 未変性ポリジメチルシロキサン(C)

- ・(C-1)粘度100cStの未変性ポリジメチルシロキサン、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製
- ・(C-2)粘度1,000cStの未変性ポリジメチルシロキサン、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

・(C-3) 粘度12, 500cStの未変性ポリジメチルシロキサン、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

・(C-4) 粘度1, 000, 000cSt以上の高分子量未変性ポリジメチルシロキサン、商品名「BY16-140」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

[0093] (4)ビニル基含有オルガノポリシロキサン(D)

・ジメチルシロキサン単位99. 85モル%とメチルビニルシロキサン単位0. 15モル%からなり分子鎖両末端がジメチルビニルシロキサンで封鎖された重合度約7000のメチルビニルポリシロキサン100質量部と煙霧質乾式シリカ(日本アエロジル社製、商品名「アエロジル200」)40質量部の混合物、商品名「TSE221-5U」、GE東芝シリコーン社製

[0094] (5)鉱物油系軟化剤

・パラフィン系軟化剤:商品名「ダイアナプロセスオイルPW90」、出光興産社製

[0095] (6)その他の添加剤

・高級脂肪酸アミド:オレイン酸アミド、花王社製

・架橋剤:5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペーパーオキシ)ヘキサン、日本油脂社製、商品名「パーへキサ25B-40」

・架橋助剤1:ジビニルベンゼン、純度55%、三共化成社製

・架橋助剤2:N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、バルノックPM、大内新興化学工業社製

・老化防止剤:チバスペシャルティケミカルズ社製、商品名「イルガノックス1010」

・黒色顔料:カーボンブラックと結晶性ポリプロピレンの混合物(カーボンブラック含有量30%)、大日精化工業社製、商品名「PP-M77255」

[0096] [表1]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)	70										
油展エチレン・ α -オレフィン系共重合体(2)	87	87	74	67				87	87	87	87
油展エチレン・ α -オレフィン系共重合体(3)					87	86					
非晶質オレフィン樹脂(B2)	7	7	3	3	7	7	7	7	7	7	7
結晶性ポリオレフィン樹脂(B1)	30	7	24	30	7	7	7	7	7	7	7
未変性オカバノボリシロキサン(C-1)	2	2	4	2	1	2	2		4	1	
未変性オカバノボリシロキサン(C-2)	2	2	4		1	2	2		4		
未変性オカバノボリシロキサン(C-3)					1				4		
未変性オカバノボリシロキサン(C-4)									2		
ビニル基含有オリガノポリジメチルシロキサン(D)	2	2	2	2	2	2	4				2
高級脂肪酸アミド											1
黒色顔料	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
鉱物油系軟化剤	50	14	14			14	80	14	14	14	14
架橋剤	1.5	1.2	1.2	0.5	0.5	1.2	2	1.2	1.2	1.2	1.2
架橋助剤1	2	1.5	1.5			1.5	3	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋助剤2		-	-	0.5	0.5	-					
老化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR(230°C×49N) [g/10min]	11	65	102			90		39	39	46	42
MFR(190°C×49N) [g/10min]				5.3	8.2		120		202		
成形外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
硬度(ShA)瞬間値	64	41	42	76	85	43	25	42	40	42	42
引張破断強度[MPa]	8.2	3.6	3.7	7.9	8.7	3.8	2.5	4.1	2.9	3.9	4.1
引張破断伸び[%]	640	740	740	780	780	750	750	600	680	680	650
圧縮永久歪み[%]	36	37	37	55	59	34	31	35	39	36	36
初期の摩擦係数	0.3	0.38	0.30	0.28	0.17	0.38	0.44	0.98	0.16	0.19	0.96
1000回後の摩擦係数	0.35	0.42	0.40	0.35	0.24	0.40	0.54	1.71	0.19	0.89	1.58
ブリード性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
加硫EPDM射出融着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0097] 表1に示す結果から明らかなように、実施例1～7は、成形外観、機械的強度、柔軟

性、ゴム弾性、射出融着性、耐久摺動性に優れることがわかる。

これに対して、比較例1は、耐摩耗性(耐久摺動性)に劣り、比較例2は、成形品表面に模様が入り成形外観が劣る。また、ブリード試験前から、未変性オルガノポリジメチルシロキサンが成形品表面にブリードアウトした。さらに、未変性オルガノポリジメチルシロキサンがブリードアウトしているため、加硫EPDMとの熱融着性にも劣る。

比較例3は、高級脂肪酸アミドがブリードアウトし、成形品表面が白化した。初期摺動性は良いが、耐摩耗性(耐久摺動性)に劣る。

比較例4は、耐摩耗性(耐久摺動性)に劣る。

産業上の利用可能性

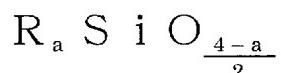
[0098] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物及びその成形品は、柔軟性、ゴム弾性(反発弹性、圧縮永久歪み)に優れているので、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウエザーストリップなど、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材など、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、弱電部品・水道のパッキン、燃料電池スタック中のシール材、表皮材あるいはハウジングなど、鉄道用軌道パッド、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品などの一般加工品に幅広く利用することができる。

請求の範囲

- [1] (A1) : エチレン・ α -オレフィン系共重合体40～99質量部、
(B) : (B1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び／又は(B2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂1～60質量部〔但し、(A1)及び(B)の合計100質量部〕の混合物100質量部に対し、
(C) : 未変性オルガノポリシロキサン0.1～10質量部、
(D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン0.1～10質量部、及び
(E1) : 鉱物油系軟化剤0～400質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] 少なくとも前記(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び前記(B) α -オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 前記(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中135°Cで測定したときの極限粘度[η]が3.5～6.8dl/gである請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] (X) : (A2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体20～80質量%及び(E2) 鉱物油系軟化剤20～80質量%〔但し、(A2)+(E2)=100質量%〕からなる油展ゴム40～99質量部、
(B) : (B1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び／又は(B2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成されるオレフィン系熱可塑性樹脂1～60質量部〔但し、(X)及び(B)の合計100質量部〕の混合物100質量部に対し、
(C) : 未変性オルガノポリシロキサン0.1～10質量部、
(D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン0.1～10質量部、及び
(E1) : 鉱物油系軟化剤0～300質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。
- [5] 少なくとも前記(X)油展ゴム及び前記(B)オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる請求項4記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [6] 前記(A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中135°Cで測定し

たときの極限粘度[η]が3.5～6.8dl/gである請求項4又は5記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [7] 前記(C)未変性オルガノポリシロキサンは、JIS K2283で規定される25°Cにおける粘度が100,000cSt未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [8] 前記(D)ビニル基含有オルガノポリシロキサンが、平均組成式
[化1]



(式中、Rは置換または非置換の一価の有機基であり、Rのうち0.02～10モル%はビニル基、aは1.900～2.004の数である。)で表され、かつ重合度が500～10,000のオルガノポリシロキサンである請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を射出成形してなる成形品。
- [10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を射出成形してなるウェザーストリップ。

補正書の請求の範囲

[2005年3月31日 (31.03.05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 及び 4 は補正された；出願当初の請求の範囲 7 は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

- [1] (補正後) (A 1) : エチレン・ α -オレフィン系共重合体 40～99 質量部、
 (B) : (B 1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び／又は (B 2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂 1～60 質量部 [但し、(A 1) 及び (B) の合計 100 質量部] の混合物 100 質量部に対し、
 (C) : J I S K 2283 で規定される 25℃における粘度が 100, 000 cS t 未満である未変性オルガノポリシロキサン 0.1～10 質量部、
 (D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン 0.1～10 質量部、及び
 (E 1) : 鉱物油系軟化剤 0～400 質量部
 を含有し、ヒドロシリル化触媒を含まない、熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] 少なくとも前記 (A 1) エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び前記 (B) α -オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 前記 (A 1) エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリニン溶媒中 135 ℃で測定したときの極限粘度 [η] が 3.5～6.8 dL/g である請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] (補正後) (X) : (A 2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体 20～80 質量% 及び (E 2) 鉱物油系軟化剤 20～80 質量% [但し、(A 2) + (E 2) = 100 質量%] からなる油展ゴム 40～99 質量部、
 (B) : (B 1) α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び／又は (B 2) α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成されるオレフィン系熱可塑性樹脂 1～60 質量部 [但し、(X) 及び (B) の合計 100 質量部] の混合物 100 質量部に対し、
 (C) : J I S K 2283 で規定される 25℃における粘度が 100, 000 cS t 未満である未変性オルガノポリシロキサン 0.1～10 質量部、
 (D) : ビニル基含有オルガノポリシロキサン 0.1～10 質量部、及び

(E 1) : 鉱物油系軟化剤 0 ~ 300 質量部

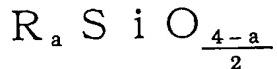
を含有し、ヒドロシリル化触媒を含まない、熱可塑性エラストマー組成物。

- [5] 少なくとも前記 (X) 油展ゴム及び前記 (B) オレフィン系熱可塑性樹脂が架橋剤の存在下で動的に熱処理されてなる請求項 4 記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [6] 前記 (A 2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中 135 °C で測定し

たときの極限粘度 $[\eta]$ が 3. 5 ~ 6. 8 d l/g である請求項 4 又は 5 記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[7] (削除)

[8] 前記 (D) ピニル基含有オルガノポリシロキサンが、平均組成式
[化 1]



(式中、R は置換または非置換の一価の有機基であり、R のうち 0. 02 ~ 1. 0 モル% はピニル基、a は 1. 900 ~ 2. 004 の数である。) で表され、かつ重合度が 500 ~ 10, 000 のオルガノポリシロキサンである請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[9] 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を射出成形してなる成形品。

[10] 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を射出成形してなるウェザーストリップ。

条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 1 項及び第 4 項について、それぞれ、(C) 未変性オルガノポリシリコサンとして、請求の範囲第 7 項に記載した「J I S K 2 2 8 3 で規定される 25°C における粘度が 100, 000 cS t 未満である」ことを挿入するとともに、「ヒドロシリル化触媒を含まない」ことを挿入する補正を行うことにより、引例 1 ~ 5 との相違を明確にした。

引例 1 ~ 2 には、EAO 共重合体、ポリプロピレンに、ヒドロシリル化触媒と、低粘度 ($0.5 \sim 10^5$ c s) のオルガノハイドロジェンポリシリコサン及びビニルポリシリコサン、さらにパラフィン系オイル等の希釈剤用飽和化合物を含有する熱可塑性エラストマー組成物が記載されており、引例 3 には、EAO 共重合体、非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体に、ヒドロシリル化触媒と、オルガノハイドロジェンポリシリコサン及び本願と同じ組成式を有するビニル基含有ポリシリコサンを含有する熱可塑性エラストマー組成物が記載されている。

また、引例 4 ~ 5 にも、エチレン- α -オレフィン・非共役ポエイエンランダム共重合体ゴム、ポリオレフィン樹脂、環状ポリシリコサン化合物、触媒（ヒドロシリル化反応触媒）、及び本願と同じ組成式を有するビニル基を例示しているアルケニル基含有オルガノポリシリコサンを含有するゴム組成物が記載されている。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記のように、(C) 未変性オルガノポリシリコサンとして、「J I S K 2 2 8 3 で規定される 25°C における粘度が 100, 000 cS t 未満である」ものに限定したので、範囲外の場合において、初期の摺動性が低下する傾向を防止できるという効果を有し、また、通常、バナジウム、ロジウム、白金等の第 V I I I 族の遷移金属及びこれらの錯体という高価で稀少価値を有する金属成分を含んでヒドロシリル化触媒は構成されているため、そのようなヒドロシリル化触媒を含まないで、引例 1 ~ 5 の組成物と比較しても、加工性、柔軟性、ゴム弾性、耐久摺動性といった特性について同等以上の効果を奏するものである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C08L23/02, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C08L1/00-101/16, C08J3/00-3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-139695 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. Nos. [0064], [0068], [0075], [0107], [0109] to [0119], [0138] to [0141], [0174] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-20558 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0039], [0043], [0050], [0082], [0084] to [0094], [0106] to [0109] (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2005 (12.01.05)Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-338763 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0027], [0053] to [0066], [0068] to [0072], [0075] (Family: none)	1-10
X	JP 2001-279027 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. Nos. [0047], [0062], [0074], [0081], [0083], [0097], [0157] to [0158] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-3653 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; Par. Nos. [0059], [0131], [0142], [0143], [0159], [0211], [0221] (Family: none)	1-10
A	JP 2002-146133 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2002-536485 A (Dow Corning Corp.), 29 October, 2002 (29.10.02), Claims & WO 00/46291 A & EP 1153079 B & US 6433049 B	1-10
A	JP 2002-30185 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-31810 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims & WO 00/55251 A & EP 1088855 A	1-10
A	JP 2-189340 A (Hitachi Cable, Ltd.), 25 July, 1990 (25.07.90), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ C08L 23/02, C08J 3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ C08L 1/00-101/16, C08J 3/00-3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-139695 A(信越ポリマー株式会社)2001.05.22 特許請求の範囲, [0064], [0068], [0075], [0107], [0109]-[0119], [0138]-[0141], [0174] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-20558 A(信越ポリマー株式会社)2002.01.23 特許請求の範囲, [0001], [0039], [0043], [0050], [0082], [0084]-[0094], [0106]-[0109] (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.01.2005

国際調査報告の発送日

01.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-338763 A(信越ポリマー株式会社)2002.11.27 特許請求の範囲, [0001], [0027], [0053]-[0066], [0068]-[0072], [0075] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2001-279027 A(三井化学株式会社)2001.10.10 特許請求の範囲, [0047], [0062], [0074], [0081], [0083], [0097], [0157]-[0158] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-36553 A(三井化学株式会社)2002.01.09 特許請求の範囲, [0059], [0131], [0142], [0143], [0159], [0211], [0221] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-146133 A(三井化学株式会社)2002.05.22 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-536485 A(ダウ・コーニング・コーポレーション)2002.10.29 特許請求の範囲&WO 00/46291 A&EP 1153079 B&US 6433049 B	1-10
A	JP 2002-30185 A(三井化学株式会社)2002.01.31 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-31810 A(三井化学株式会社)2001.02.06 特許請求の範囲&WO 00/55251 A&EP 1088855 A	1-10
A	JP 2-189340 A(日立電線株式会社)1990.07.25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10